

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РФА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФОРИТАХ

*Е.В.Худоногова, Т.Ю.Черкашина, А.Г.Ревенко*  
Институт земной коры СО РАН  
664033, Иркутск, Лермонтова, 128  
*xray@crust.irk.ru.*

Поступила в редакцию 5 сентября 2001 г.

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения содержаний следовых элементов в фосфорсодержащих материалах. Для учёта взаимных влияний элементов использован способ стандарта-фона. Представлены данные по кремнисто-карбонатным фосфоритам Хубсугульского фосфоритового бассейна (ХФБ). Проведено сопоставление результатов анализа с данными других методов и обсуждены возможные причины выявленных расхождений.

**Худоногова Елена Викторовна** – ведущий инженер Аналитического центра Института земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ горных пород.  
Автор 6 опубликованных работ.

**Черкашина Татьяна Викторовна** – ведущий инженер Аналитического центра Института земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгено-

флуоресцентный анализ горных пород и их геохимическая интерпретация.

Автор 10 опубликованных работ.

**Ревенко Анатолий Григорьевич** – доктор технических наук, старший научный сотрудник Института земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофизика, рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов.

Автор 205 опубликованных работ.

В настоящее время перед геологами стоит множество разнообразных задач, таких как поиск полезных ископаемых и различных геохимических аномалий, разведка месторождений, изучение петрохимии и геохимии горных пород, исследование поведения породообразующих и следовых элементов. Для решения подобных задач необходимо знание химического состава горных пород, руд и минералов. Развитие геологии требует от аналитики исследования всё большего количества образцов с одновременным увеличением количества элементопределений на один образец. В этом отношении наиболее удобным является рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА), который успешно применяется для количественного определения содержаний ос-

новных и следовых элементов в различных типах горных пород, почвах, отложениях и растительных материалах [1]. Широкому применению метода РФА в аналитике способствует хорошо разработанная теория, а также выпуск автоматизированных аналитических систем на основе многоканальных и сканирующих спектрометров, оснащенных вычислительными комплексами. Рентгенофлуоресцентный метод применим для твердых и жидких образцов [1, 2]. Диапазоны определяемых элементов – от бора до урана. Диапазон определяемых содержаний – от 0.0001 до 100 %. Метод РФА многоэлементный и позволяет определять свыше 30 элементов одновременно. Наряду с этим процесс анализа легко автоматизируется, обладает экспрессностью, требует мини-

мальной пробоподготовки, в ряде случаев образец не разрушается или сохраняется для повторного анализа. В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний Nb, Rb, Sr, Y, Zr и Zr в фосфоритах.

Прежде чем переходить к изложению конкретных примеров применения РФА при определении следовых элементов в фосфоритах, целесообразно привести информацию об особенностях отдельных аналитических объектов и дать краткие сведения о принятой классификации.

Природные материалы, слагающие земную кору, по происхождению относятся к одному из следующих типов горных пород: магматические или изверженные, осадочные, метаморфические и метасоматические [3]. Среди магматических горных пород различают интрузивные (образовались при застывании магмы в глубинах земной коры) и эффузивные, или вулканические (образовались при излиянии магмы на поверхность Земли), горные породы. Метаморфические горные породы образовались в результате изменения осадочных или магматических пород с изменением их минерального состава и структуры под действием высоких температур и давления. Метасоматическими называются горные породы, которые образовались в результате процесса метасоматоза, т.е. в результате замещения одних минералов другими с существенным изменением химического состава горной породы под воздействием растворов высокой химической активности. Осадочные горные породы существуют в термодинамических условиях, характерных для по верхностной части земной коры, и образуются в результате переотложения продуктов выветривания и разрушения различных горных пород, химического и механического выпадения осадка из воды, жизнедеятельности организмов или всех трёх процессов одновременно. В настоящее время отсутствует классификация осадочных пород по химическому составу. Поэтому данные породы группируют по общности условий их формирования. Различают терригенные, органогенные и хемогенные осадочные породы. Терригенные породы представляют собой скопление обломков или минералов, иногда с остатками раковин или растений. Органогенные породы образуются при отмирании целых колоний организмов, сохраняя в своем составе их раковины и скелеты. При выпадении осадочных частиц на земную поверхность из перенасыщенных растворов образуются хемогенные осадки. Фосфориты представляют собой осадочные поро-

ды, насыщенные фосфатами (главным образом апатитом). Фосфориты Хубсугульского фосфоритоносного бассейна (ХФБ), являющиеся предметом исследования в данной работе, очень разнообразны по своим внешним признакам. Одни из них можно принять за черные слоистые кремни, другие сходны с карбонатными породами, третьи – с песчаниками. Большое разнообразие хубсугульских фосфоритов определяется, с одной стороны, различной формой выделений фосфатного вещества, а с другой, различными текстурными сочетаниями фосфатных и нефосфатных компонентов. Фосфориты ХФБ, представляющие древнюю эпоху фосфатонакопления, относятся к пластовому типу. Их разделяют на две генетические группы [4]: хемогенные и обломочные. Первая группа охватывает целый ряд разновидностей, лишенных обломочного материала и состоящих из фосфата и карбоната или фосфата и кремнезема. Вторая группа объединяет в себе разновидности, как правило, менее богатые фосфором и содержащие то или иное количество обломочного материала. Хемогенные фосфориты по характеру выделений фосфатного вещества распадаются на две подгруппы: афанитовые и зернистые. Афанитовые фосфориты содержат бесструктурный фосфат, а в подгруппе зернистых фосфоритов фосфатное вещество присутствует в виде зерен.

В литературе можно найти ряд примеров успешного применения РФА при исследовании фосфорсодержащих материалов, в основном это работы по определению содержаний основных элементов [5-9]. Примеров использования РФА при определении содержаний следовых элементов сравнительно мало [10-16]. Следы Cu, Ni и Zn в фосфоритах месторождения Олинда (ПЕ), Бразилия, определяли рентгенофлуоресцентным методом в работе Imakuma и др. [10]. Поправки на Fe и Ca вводились способом двойного разбавления (разбавитель – тетраборат Na и Li, навеска пробы 400 мг, тетрабората – 3 г). В работе Bruninx E.E. [11] для определения Cu, Mn, Pb и Zn в фосфат содержащих матрицах с помощью РФА использовано предварительное соосаждение на гидроксиде трёхвалентного Fe. Sr в фосфатном сырье различных месторождений, в изготовленном из этого сырья двойном суперфосфате и в отходах производства – фосфогипсе (0.05-3 %, предел обнаружения 0.02 %) определяли на портативном рентгеновском анализаторе БАРС-1 [12]. Содержания лёгких редкоземельных элементов Ce, La, Nd и Pr после предварительного растворения пробы и анионообменного разделения определяли в работе Roelandts [13]. Метод РФА с радиоизотопным возбуждением

( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ) применён для определения As, Ce, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Rb, U и Zn в иорданских фосфатных рудах [14]. В этой же работе на спектрометре с протонным возбуждением определяли Ca, Cr, Fe, Mn, S, Sr, Ti, U, V, Zn и Zr. В работе Kashima [15] для количественного химического определения содержаний основных и большой группы рассеянных элементов (Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sr, V, Y, Zn и Zr) использован автоматический рентгеновский спектрометр PW1450. Отмечено влияние различных геохимических обстановок на содержание рассеянных элементов. Дарьин А.В. изучал микроэлементный состав фосфоритов с использованием синхротронного излучения для возбуждения флуоресценции [16]. Метод позволял получать геохимически непротиворечивые данные о содержаниях большого набора микроэлементов в широком диапазоне концентраций (от 0.1 ppm Br и Rb до нескольких процентов для Sr). Эти результаты использованы для уточнения представлений о геохимии процессов гипергенного выветривания фосфоритов.

Проведенное исследование показывает возможность применения серийных рентгеновских спектрометров для решения ряда задач аналитического контроля фосфорсодержащих материалов. При разработке методики РФА фосфоритов за основу взяли вариант, использованный нами ранее для горных пород различного типа [1, 17].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на автоматизированном рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 фирмы "Карл Цейсс" (г. Йена, Германия), укомплектованным ПК IBM-486 с интерфейсом, разработанным АОЗТ "ИСИ ОР" (г. Новосибирск). Условия измерений оптимизированы для каждого элемента (табл. 1). Во всех случаях использовали рентгеновскую трубку с W-анодом (толщина Be-окна 500 мкм) и тонкий коллиматор с угловым раствором 0.15°. Частота измерения стандартов сравнения выбиралась эмпирически и составила 1-2 раза в час.

Таблица 1

Аналитические условия

| Элемент    | Потенциал, кВ | Сила тока, мА | Кристалл | Экспозиция, с | Детектор* |
|------------|---------------|---------------|----------|---------------|-----------|
| Rb, Sr, Zr | 50            | 40            | LiF(200) | 30            | S         |
| Y          | 50            | 40            | LiF(200) | 60            | S         |
| Nb         | 50            | 40            | LiF(200) | 100           | S         |
| Zn         | 50            | 40            | LiF(200) | 120           | F         |

\* Примечание. F - проточный пропорциональный, S - сцинтилляционный детекторы.

В методике определения следовых элементов реализован способ стандарта фона. Сущность этого способа стандарта фона состоит в использовании рассеянного рентгеновского излучения в качестве внутреннего стандарта для учета изменений вещественного состава исследуемых проб. С помощью образцов известного химического состава строится аналитический график вида

$$I_A/I_P = f(C_A),$$

где  $I_P$  – интенсивность рентгеновского излучения, рассеянного образцом. Интенсивность рассеянного излучения измеряют либо рядом с аналитической линией, либо стандартом служит характеристическое излучение анода рентгеновской трубки, рассеянное на образце когерентно или не когерентно. Впервые идея такого способа была высказана и использована Г. Андерманном и Дж. Кемпом [18]. Они дали первое качественное объяснение эффективности способа стандар-

та фона, которое сводится к следующему:

$$I_A/I_P \sim \frac{\mu_{...}}{\mu_m} \cdot \frac{1}{\sigma}.$$

Здесь  $\mu_m$  и  $\mu_{...}$  – соответственно массовые коэффициенты поглощения излучения аналитической линии и рассеянного излучения,  $\sigma$  – суммарный массовый коэффициент когерентного и некогерентного рассеяния. Возможности данного способа анализа обсуждены в работах [1, 19].

Интенсивности  $K_\alpha$ -линий Nb, Rb, Sr, Y, Zn и Zr измерялись на насыпных образцах. Порошок помещался в Al-кювету с дном из тонкой кальки. Экспериментальные интенсивности аналитических линий исправлялись на фон и спектральные наложения для получения чистых интенсивностей. Учитывалось взаимное наложение линий: для  $ZrK_\alpha$  –  $SrK_\beta$ , для  $YK_\alpha$  –  $RbK_\beta$  и  $SrK_\alpha$ , для  $NbK_\alpha$  –  $ZrK_\alpha$  и  $YK_\beta$ . Исследован характер изменения интенсивностей фона  $I_\phi$  вблизи каждой из аналитических линий. Необходимо отметить, что

для линий Sr и Rb характерны широкие диапазоны изменения содержаний. Для аналитических линий  $RbK_{\alpha}$ ,  $SrK_{\alpha}$ ,  $YK_{\alpha}$ ,  $ZnK_{\alpha}$  интенсивности фона определялись по величине  $I_{фк}$ , измеренной на угловой позиции  $2\theta = 29^\circ$ , свободной от наложения спектральных линий присутствующих в образце элементов. Интенсивности фона для  $NbK_{\alpha}$ - и  $ZrK_{\alpha}$ -линий определялись по значениям  $I_{фк}$ , измеренным слева от угловых позиций указанных аналитических линий ( $2\theta = 20.70^\circ$  и  $21.90^\circ$  соответственно).

Программное обеспечение (ПО) рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30 позволяет осуществлять математическую обработку массива интенсивностей холостых проб, измеренных с помощью программы VRAP. С помощью подпрограммы FON.EXE для каждой  $i$ -й аналитической линии определяются значения коэффициентов пропорциональности  $k_i$  из формулы

$$I_{\phi}^i = k_i \cdot I_{фк},$$

где  $I_{\phi}^i$  - интенсивность фона на линии определяемого элемента  $i$ ;  $I_{фк}$  - интенсивность фона на выбранной фоновой позиции. Оценка показала, что фоновые коэффициенты зависят от химического состава проб. Однако для проб одного типа возможно применение постоянных значений  $k_i$ . В ПО способ стандарта фона реализован в сочетании с уравнением линейной множественной регрессии [17]. Базовое уравнение градуировки имеет вид

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot R_i \cdot \frac{I_{\phi}^i}{I_{фк}^i} + \sum_{j=1, j \neq i}^n a_j R_j + \sum_{k=1}^n b_k R_k R_i,$$

где  $C_i$  - содержание определяемого элемента;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_j$ ,  $b_k$  - коэффициенты регрессии;  $R_i = I_i / I_{\phi}^i$  - относительная интенсивность аналитической линии элемента  $i$ , отнесённая к интенсивности репера;  $I_{\phi}^i$  и  $I_{фк}^i$  - интенсивности рассеянного первичного излучения, измеренные для заранее выбранного участка спектра, соответственно для образца и репера. В настоящей работе приведены значения  $I_{фк}$ , измеренные на угловой позиции  $2\theta=29^\circ$  для всех определяемых элементов.

При градуировке уравнений методом наименьших квадратов (МНК) в качестве параметра минимизации задавали относительное среднеквадратичное отклонение, что более эффективно при определении малых содержаний. После МНК-градуировки производили расчёт содержания элементов в образцах сравнения и остаточной дисперсии, для каждого определяемого элемента рассчитывали коэффициенты корреляции между остаточной дисперсией и интенсивнос-

тью каждого влияющего элемента. Расчёт содержаний элементов в анализируемых образцах выполняли по предварительно отградуированным уравнениям регрессии.

### ОЦЕНКА ВЗАИМНЫХ ВЛИЯНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ И ВЫБОР СО ДЛЯ КАЛИБРОВКИ

С целью оценки взаимных влияний элементов и выбора СО для калибровки проведена теоретическая оценка интенсивностей рентгеновской флуоресценции, используемых для анализа линий и рассеянного излучения. В табл.2 представлены результаты оценки относительных интенсивностей  $I^{""} K_{\alpha}$  - линий ряда элементов для СО фосфоритов и некоторых других СО, нормированных на содержание определяемого элемента. Вычисления теоретических интенсивностей выполнялись на ПК 486 с использованием программы, разработанной А.Л. Финкельштейном и др. [20].

Для вычисления относительных интенсивностей всех аналитических линий использован СО СГД-1А. Рассмотрим относительные удельные интенсивности  $I_{\phi}^{""}$  по  $SrK_{\alpha}$ -линии для градуировочных образцов.  $I_{\phi}^{""}$  для фосфорита Каратау, Бронницкого фосфорита, Апатитовой руды, ВКС393, СИ2, КН отличаются друг от друга незначительно. Это означает, что при одинаковых содержаниях Sr относительные интенсивности его аналитических линий для этих образцов будут примерно равны. На этом основании данные образцы могут быть использованы для градуировки методики. Для надежного определения влияющих коэффициентов в уравнениях связи в калибровку целесообразно включить СО с существенно отличающимися величинами  $I_{\phi}^{""}$ . Например,  $I_{\phi}^{""}$  стандартных образцов СИ2 и СИ1 для  $SrK_{\alpha}$ -линии равны 1.068 и 1.402 соответственно, т.е. при одинаковых содержаниях определяемого элемента (Sr) относительная интенсивность его аналитической линии для СИ1 будет в 1.313 раз больше аналогичной величины для образца СИ2.

Оценка использования для калибровки СО других типов горных пород показала, что по химическому составу фосфоритам ближе всего СО карбонатов. Для исследуемых образцов фосфоритов характерны широкие диапазоны изменения содержаний (в %):  $P_2O_5$  13.8–39.3; CaO 20.8–51.8;  $SiO_2$  2.1–28.0;  $Al_2O_3$  0.01–13.0; MgO 0.1–8.3. К сожалению, в СО фосфоритов (Бронницкий, Каратау, ХФ (МНР)) не аттестованы содержания большинства определяемых в настоящее время элементов.

Таблица 2

Относительные удельные интенсивности  $K_{\lambda}$  - линий различных элементов

| Образец | Na $K_{\lambda}$ | Mg $K_{\lambda}$ | Al $K_{\lambda}$ | Si $K_{\lambda}$ | P $K_{\lambda}$ | Ca $K_{\lambda}$ | V $K_{\lambda}$ | Fe $K_{\lambda}$ | Ni $K_{\lambda}$ | Sr $K_{\lambda}$ |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| BCR32   | 0,930            | 0,978            | 1,089            | 1,311            | 1,831           | 1,136            | 0,576           | 0,654            | 0,849            | 0,877            |
| ФК      | 0,944            | 0,996            | 1,085            | 1,055            | 1,652           | 1,112            | 0,612           | 0,681            | 0,893            | 0,921            |
| ХФ      | 0,989            | 1,040            | 1,043            | 1,238            | 1,349           | 1,145            | 0,551           | 0,828            | 1,093            | 1,138            |
| БФ      | 0,910            | 0,947            | 1,042            | 1,153            | 1,281           | 1,098            | 0,852           | 0,879            | 0,914            | 0,916            |
| АР      | 0,998            | 0,966            | 1,039            | 1,271            | 1,167           | 0,972            | 0,735           | 0,839            | 0,970            | 0,959            |
| SO3     | 0,991            | 1,032            | 1,032            | 1,150            | 1,225           | 1,188            | 0,944           | 1,036            | 1,310            | 1,360            |
| МО3     | 0,913            | 0,940            | 0,932            | 0,961            | 1,039           | 1,107            | 0,996           | 0,955            | 0,829            | 0,817            |
| FK      | 1,409            | 1,206            | 1,299            | 1,317            | 0,887           | 0,973            | 1,247           | 1,484            | 1,962            | 2,139            |
| BCS393  | 0,857            | 0,925            | 1,065            | 1,318            | 1,977           | 1,568            | 0,624           | 0,704            | 0,917            | 0,941            |
| СИ1     | 0,944            | 1,005            | 0,893            | 1,092            | 1,596           | 1,555            | 0,918           | 1,031            | 1,351            | 1,402            |
| СИ2     | 0,898            | 0,953            | 1,004            | 1,202            | 1,571           | 1,436            | 0,763           | 0,695            | 1,042            | 1,068            |
| СИ3     | 0,963            | 1,001            | 0,959            | 1,091            | 1,335           | 1,255            | 0,955           | 0,932            | 1,260            | 1,298            |
| КН      | 0,876            | 0,940            | 1,064            | 1,274            | 1,723           | 1,482            | 0,671           | 0,744            | 0,964            | 0,989            |
| 701-1   | 0,857            | 0,923            | 1,049            | 1,297            | 1,911           | 1,597            | 0,644           | 0,711            | 0,922            | 0,944            |
| 702-1   | 0,939            | 1,000            | 0,892            | 1,093            | 1,603           | 1,579            | 0,917           | 1,027            | 1,338            | 1,386            |
| BCS368  | 0,939            | 1,002            | 0,890            | 1,039            | 1,630           | 1,602            | 0,910           | 1,023            | 1,350            | 1,401            |
| СГХМ-3  | 0,913            | 0,949            | 0,919            | 1,049            | 1,243           | 1,279            | 1,042           | 1,067            | 1,066            | 1,067            |
| SCo-1   | 1,079            | 1,112            | 1,171            | 1,143            | 0,969           | 0,983            | 1,186           | 1,278            | 1,461            | 1,518            |

Поэтому при анализе фосфоритов как осадочных отложений использовали СО карбонатов с повышенным содержанием СаО, таких как СИ1 (доломитизированный известняк), СИ2 (доломитизированный известняк), СИ3 (полевошпатсодержащий доломит), СГХ1 (карбонатный терри-

генный ил), СГХМ3 (карбонатно-силикатное континентальное отложение), SCo (усредненный сланец). В табл.3 приведены содержания отдельных химических элементов для СО, используемых при анализе фосфоритов.

Таблица 3

Химический состав СО, используемых для калибровки, %

| Образец   | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|
| BCR32     | 0,81              | 0,4   | 0,55                           | 2,09             | 33,0                          | 0,08             | 51,76 | 0,03             | 0,003 | 0,23                           |
| ФК        | 0,39              | 1,83  | 0,51                           | 10,01            | 29,6                          | 0,21             | 46,08 | 0,29             | 0,16  | 0,49                           |
| ХФ        | 0,12              | 8,3   | 0,01                           | 28,04            | 13,81                         | 0,077            | 33,80 | 0,01             | 0,01  | 0,37                           |
| СГД-1     | 2,82              | 7,0   | 14,88                          | 46,39            | 1,01                          | 2,96             | 10,97 | 1,71             | 0,172 | 11,48                          |
| Брон. ф-т | 0,51              | 0,88  | 6,17                           | 27,16            | 16,4                          | 1,46             | 23,71 | 0,24             | 0,069 | 10,99                          |
| Ап.к-т    | 0,43              | 0,081 | 0,74                           | 2,07             | 39,27                         | 0,18             | 50,66 | 0,44             | 0,039 | 0,46                           |
| AR        | 6,07              | 0,92  | 13,79                          | 27,5             | 14,34                         | 3,63             | 20,79 | 2,69             | 0,16  | 6,17                           |
| СИ1       | 0,04              | 20,8  | 0,43                           | 2,73             | 0,017                         | 0,34             | 29,6  | 0,025            | 0,052 | 0,47                           |
| СИ2       | 0,48              | 6,04  | 1,87                           | 12,35            | 0,027                         | 0,49             | 38,48 | 0,09             | 0,28  | 2,48                           |
| СИ3       | 1,39              | 12,85 | 5,55                           | 19,81            | 0,063                         | 2,74             | 21,46 | 0,29             | 0,29  | 3,19                           |
| КН        | 0,01              | 0,74  | 2,39                           | 8,6              | 0,121                         | 0,41             | 47,8  | 0,13             | 0,088 | 0,92                           |
| СГХ-1     | 0,53              | 6,06  | 9,48                           | 47,0             | 0,13                          | 2,26             | 7,76  | 0,5              | 0,3   | 5,92                           |
| СГХМ3     | 0,61              | 11,7  | 5,03                           | 25,07            | 1,82                          | 1,13             | 17,76 | 0,27             | 0,5   | 10,59                          |
| SCo-1     | 0,90              | 2,72  | 13,67                          | 62,78            | 0,206                         | 2,77             | 2,62  | 0,628            | 0,053 | 5,14                           |

## ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В ходе работы оценены метрологические характеристики методики. Воспроизводимость результатов анализа характеризуется относительным стандартным отклонением, рассчитанным по формуле

$$S_r = S \cdot 100 / \bar{C},$$

где  $S$  – стандартное отклонение;  $\bar{C}$  – среднее содержание определяемого элемента в пробах данного интервала. Воспроизводимость данной методики оценивалась при проведении повторных определений содержаний Nb, Rb, Sr, Y, Zn и Zr [21]. Использовано 5 образцов, для каждого из которых было выполнено по 6 определений концентраций указанных элементов. Диапазоны изменения концентраций в этих пробах (ppm): Nb – 8-41, Rb – 9-414, Sr – 9-2020, Y – 3-65, Zn – 20-131, Zr – 41-610. Обработка полученных данных показала, что величина  $S_r$  (относительное стандартное отклонение) существенно зависит от определяемой концентрации и незначительно – от определяемого элемента. В диапазоне концентраций от 3 до 20 ppm величина  $S_r$  оказалась равной 19%, в диапазоне 20-65 ppm – 7 %, 98-414 ppm – 3 %, 450-2020 ppm – 1 %.

Правильность методики (близость к нулю систематической погрешности) оценена с использованием стандартных образцов (СО) СИ1, СИ2, СГХ1, SCo-1 и СНС2. Было сделано по 6 измерений для каждого образца. Сравнение рассчитанного  $t$ -критерия с табличным для уровня значимости  $\alpha = 0.05$  показало, что в проверяемом диапазоне концентраций систематические погрешности для всех определяемых элементов оказались незначимыми.

Чувствительность методики характеризуется пределом обнаружения, который рассчитывали по формуле

$$C_{min} = \frac{3\sqrt{I_{\phi}}}{I} C,$$

где  $\bar{I}$  – разность между средним значением интенсивности, измеренным на месте аналитической линии, и интенсивностью фона  $I_{\phi}$ ;  $C$  – концентрация определяемого элемента. Для выбранных условий предел обнаружения рассчитан по критерию  $3s$  и составил 2 ppm для Y, 5 ppm для Nb, Zr, 6 ppm для Sr, 7 ppm для Rb, 9 ppm для Zn. Более высокие, по сравнению с [1], значения пределов обнаружения обусловлены большим сроком эксплуатации прибора, а также неоптимальным материалом анода рентгеновской трубки (в преж-

нем варианте использован Rh-анод в случае возбуждения интенсивности флуоресценции для K, - линии Nb, Rb, Sr, Y, Zr).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе исследовались хемогенные афанитовые фосфориты, содержащие бесструктурный фосфат, который образует прослойки, полосы, линзочки и другие выделения неправильной формы. Эта разновидность фосфорита состоит из фосфата и доломита. По химическому составу были выделены карбонатные и кремнисто-карбонатные фосфориты. Содержание  $P_2O_5$  для этих фосфоритов изменяется в пределах от 0.02 до 34 %.

В табл.4 приводятся данные по партии кремнисто-карбонатных фосфоритов хубсугульской серии (нижняя фосфоритоносная пачка доднурской свиты) ХФБ. При исследовании для более объективной оценки распределения следовых элементов фосфориты были разделены по содержанию  $SiO_2$  на карбонатные ( $SiO_2$  0.44-26.8 %) и кремнистые ( $SiO_2$  89.0-95.5 %).

Отмечается более высокое содержание Rb, Sr и Zr в породах карбонатного состава. Содержания этих элементов изменяются в следующих пределах (в %): Zr 0.0005-0.0064; Rb 0.0008-0.0021; Sr 0.026-0.17. Максимальное содержание Sr (0.17%) объясняется его изоморфным вхождением в карбонатную часть породы. В фосфоритах кремнистого состава содержания вышеназванных элементов изменяются следующим образом (в %): Zr 0.0007-0.0026; Rb 0.0005-0.0008; Sr 0.0024-0.062. Что касается Nb, то его содержание варьирует около предела обнаружения (5 ppm). Им наиболее обогащены фосфориты кремнистого состава. Также отмечено более высокое относительно кларка (20 ppm) содержание Zn в карбонатных фосфоритах. Диапазон изменения содержания Zn – от 0.0009 до 0.0042%, так как он имеет способность накапливаться в слабо щелочной среде, характерной для осаждения карбонатов. Распределение Y в фосфоритах равномерно, но можно отметить более высокое его содержание в пробах кремнистого состава (до 0.0029%). Разработанная методика испытана при анализе четырех партий фосфоритов и вмещающих отложений Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна [22]. Проведено сопоставление результатов РФА и данных метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС с ИСП, аналитики Пантеева С.В. и Маркова В.В.), атомно-абсорбционного метода анализа (ААА, аналитик Бондарева Г.В.) и атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС, аналитик Володина Н.Н.).



**Таблица 4**  
Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний Nb, Zr, Y, Sr, Rb и Zn  
в фосфоритах, ppm

| Шифр пробы | Nb | Zr | Y  | Sr   | Rb | Zn |
|------------|----|----|----|------|----|----|
| k-25/80    | -  | 10 | -  | 255  | -  | 17 |
| k-25a/80   | 8  | 58 | 30 | 1400 | 17 | 42 |
| k-25b/80   | -  | 9  | 9  | 410  | -  | 28 |
| 1/80       | -  | 25 | 6  | 600  | -  | 15 |
| 2/80       | -  | -  | 10 | 24   | -  | -  |
| 3/80       | 8  | 41 | 22 | 756  | 11 | 27 |
| 4/80       | 6  | -  | 25 | 157  | -  | -  |
| 5/80       | -  | 7  | 9  | 497  | 10 | 23 |
| 6/80       | 6  | -  | 23 | 270  | -  | -  |
| 7/80       | -  | 22 | 29 | 620  | 8  | 18 |
| 8/80       | 8  | 11 | 10 | 366  | 14 | -  |
| 9/80       | 6  | 8  | 19 | 334  | 15 | 10 |
| 10/80      | 6  | 7  | 20 | 301  | 12 | 12 |
| 11/80      | -  | 64 | 28 | 1724 | 21 | 11 |
| 11a/80     | 6  | 26 | 18 | 21   | -  | -  |
| k74/7      | -  | 35 | 17 | 610  | 27 | 42 |
| k85/7      | -  | 18 | 8  | 650  | 16 | 49 |

В табл.5 приведены некоторые результаты сравнительного анализа.

Расхождение между результатами МС с ИСП и РФА для Rb (проба 5/80) объясняется высоким пределом обнаружения данного элемента для РФА. Существенные различия наблюдаются между РФА и МС с ИСП при определении Zr. Это объясняется тем, что минералы, содержащие

значительную долю Zr от общего содержания его в пробе, не вскрываются полностью при кислотном разложении пробы, которое необходимо для проведения МС с ИСП анализа. Это приводит к занижению полученных данных [23].

Данную методику можно рекомендовать для определения ряда следовых элементов в горных породах с высоким содержанием фосфора.

**Таблица 5**  
Сравнение результатов РФА и других методов анализа, ppm

| Шифр проб | Rb       |     |     | Sr       |      |      | Y        |     | Zr       |     |
|-----------|----------|-----|-----|----------|------|------|----------|-----|----------|-----|
|           | МС с ИСП | ААА | РФА | МС с ИСП | АЭС  | РФА  | МС с ИСП | РФА | МС с ИСП | РФА |
| K25a/80   | 13       | 8   | 17  | 1480     | 1600 | 1400 | 57       | 30  | 0,9      | 58  |
| K25b/80   | 1        | -   | -   | 419      | 470  | 410  | 6        | 9   | 1        | 9   |
| K85/7     | 2        | -   | -   | 535      | -    | 770  | 20       | 19  | <0,1     | -   |
| 1/80      | 1        | 3   | -   | 609      | 510  | 600  | 10       | 6   | 0,3      | 25  |
| K74/7     | 23       | -   | 27  | 556      | -    | 610  | 17       | 17  | 30       | 35  |
| 5/80      | 4        | 3   | 10  | 451      | 500  | 497  | 6        | 9   | 1        | 7   |
| 6/80      | 1        | -   | -   | 257      | 230  | 270  | 30       | 23  | 1        | -   |

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО Наука. Сиб. издательская фирма, 1994. 264 с.
2. Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П.Афонин, Н.И.Комяк, В.П.Николаев, Р.И.Плотников. Новоси-

- бирск: ВО Наука. Сиб. издательская фирма, 1991. 173 с.
3. Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: ВО Наука. Сиб. издательская фирма, 1998. 277 с.

4. Ильин А.В. Хубсугульский фосфоритоносный бассейн. М.: Наука, 1973. 166 с.
5. Kohler M.D. A comparison of energy and wavelength dispersive X-ray. Fluorescence with respect to the analysis of phosphates // *Ann. Geol. Surv.* 1977-1978. V.12. P.85-89.
6. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ фосфоритов и шлаков / Л.В.Потёмкин, В.И.Шадров, Г.А.Калеева, Г.К.Айтбаева // *Фосфор и неорганические соединения на его основе.* М. 1985. С.96-101.
7. Wilhide W.D., Ash D.H. Analysis of phosphate ores and related raw materials by x-ray spectrometry // *J. Agr. and Food Chem.* 1985. V. 33, № 5. P.887-890.
8. Кузьмина Т.Г., Бострём Б. Методика рентгеноспектрального флуоресцентного анализа фосфоросодержащих осадков // *Океанология.* 1994. Т.34, №3. С.460-463.
9. Рентгеноспектральный анализ апатитового концентрата / В.Н.Таланова, И.С.Смирнова, П.В.Ракчеев, Л.В.Шейкина // *Зав. лаб.* 1995. Т. 61, № 9. С.23-25, 66.
10. Development of a quantitative method for trace element determination in ores by XRF: an application to phosphorite from Olinda (PE), Brazil / K.Imakuma, I.M.Sato, N.J. Cretella, M.I. Costa // *Publ. IEA.* 1976. № 413. 28 p.
11. Bruninx E.E., Eenbergen A.Van, Gchouten A. The determination of zinc, copper, lead and manganese in phosphate-containing matrices by coprecipitation on iron (III) hydroxide and X-ray fluorescence spectrometry // *Anal. Chim. acta.* 1979. V.109, № 2. P.419-423.
12. Смирнова И.С., Казак В.Г. Применение рентгеноспектрального анализа для определения содержания стронция в фосфатном сырье и продуктах его переработки в минеральные удобрения // *Журнал прикладной химии.* 1980. Т.53, № 3. С.492-495.
13. Roelandts I. Determination of light rare earth elements in apatite by x-ray fluorescence spectrometry after anion exchange extraction // *Anal. Chem.* 1981. V.53, № 4. P.676-680.
14. Saleh N.S. Analysis of Jordanian phosphate using nuclear techniques // *Appl. Phys. Commun.* 1987. V.7, № 4. P.313-327.
15. Kashima N. Geochemistry of the spelean and insular phosphates from Japan: Variscite and vashegyite // *J. Speleol. Soc. Jap.* 1988. V.13. P.18-28.
16. Дарьин А.В. Изучение микроэлементного состава фосфоритов методом РФА-СИ // *Тр. Ин-та геол. и геоф. СО АН СССР.* 1989. № 752. С.103-109.
17. Программное обеспечение рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30, управляемого компьютером / Б.И.Китов, А.Г.Ревенко, Т.А.Ясныгина и др. // *Аналитика и контроль.* 1999. Т.3, № 3. С.16 – 20.
18. Andermann G., Kemp J. W. Scattered x-rays as internal standards in x-ray emission spectroscopy // *Anal.Chem.* 1958. V.30. P.1306 – 1309.
19. Бахтияров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. М.: Недра, 1985. 144 с.
20. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчет интенсивностей рентгеновской флуоресценции // *Методы рентгеновского анализа.* Новосибирск: Наука, 1986. С.5–11.
21. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова А.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: ВО Наука. Сиб. издательская фирма, 1984. 226 с.
22. Черкашина Т.Ю. Геохимическая корреляция фосфоритов Боксон-Хубсугульского бассейна // *Строение литосферы и геодинамика: Мат. XIX Всерос. молодежной конф.* Иркутск: ИЗК СО РАН, 2001. С.148.
23. Пантеева С.В. Особенности определения различными аналитическими методами содержания литофильных элементов в гранитоидах // *Там же.* С.65.

\* \* \* \* \*